

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 26 088.5

Anmeldetag: 12. Juni 2002

Anmelder/Inhaber: Elotex AG, Sempach Station/CH

Bezeichnung: Additiv für hydraulisch abbundene Systeme, die hydraulisch abbundenen Mischungen sowie deren Verwendung

IPC: C 04 B 24/38

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 1. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Jerofsky

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



12.06.02

Dr.H-3/mr (gm)

Elotex AG
Pat 1320/15-02

Additiv für hydraulisch abbindende Systeme, die hydraulisch abbindenden Mischungen
sowie deren Verwendung

Die Erfindung betrifft Additive für hydraulisch abbindende Systeme auf der Basis von Polycarboxylaten und von wasserlöslichen Ethern hochpolymerer Polysaccharide, die hydraulisch abbindenden Mischungen mit einem Gehalt dieser Additive sowie deren Verwendung.

Es ist im Stand der Technik bekannt, für hydraulisch abbindende Formulierungen in großem Umfang Kasein als Verflüssiger einzusetzen, d.h. als Zusatz, welcher die Viskosität reduziert, um ein geeignetes Fließverhalten zu ergeben. Diese Kasein-Komponente führt in den Formulierungen zu besonders guten Eigenschaften, die mit synthetischen Verflüssigern bislang nicht ohne weiteres erreicht werden konnten.

Kasein stellt ein natürliches Produkt dar, das durch Säure-Behandlung aus Milch gewonnen werden kann. Jedoch weist es eine Reihe an bekannten Nachteilen auf. So wird Kasein mit sehr unterschiedlichen Qualitäten und zum Teil bei einem stark schwankenden Preisniveau am Markt angeboten, so dass aufgrund der nicht konstanten Zusammensetzung keine reproduzierbaren Anwendungen möglich sind. Ferner sind kaseinhaltige Formulierungen in bestimmten Ländern, wie beispielsweise Skandinavien, verboten, da diese bei Hydrolyse der vorhandenen Amingruppen Ammoniak abspalten, was nicht nur toxikologisch bedenklich ist, sondern auch zu Verfärbungen und Beschädigungen anderer Materialien führen kann.

Es besteht somit ein Bedarf nach einem Material, das ein ähnliches Leistungsprofil liefert, wie Kasein, ohne jedoch die obigen Nachteile aufzuweisen. Die sogenannten Hochleistungs-betonverflüssiger werden zum Teil dazu verwendet und haben wie die kaseinhalti-

gen Systeme eine gute Verarbeitbarkeit, einfache Handhabung, aber ein anderes Leistungsprofil. Diese Verflüssiger werden im wesentlichen in vier Gruppen aufgeteilt: die sulfonierten Melamin-Formaldehyd-Kondensate, die sulfonierten Naphthalin-Formaldehyd-Kondensate, die modifizierten Lignosulfonate und eine weitere Gruppe aus Sulfonsäureestern, Polyacrylaten, Polystyrolsulfonaten etc. Beispielsweise werden die sulfonierten Melaminformaldehyd-Verflüssiger in großem Umfang eingesetzt, verlieren jedoch aufgrund ihrer Neigung, toxisches Formaldehyd freizusetzen, an Bedeutung.

Die bislang bekannten synthetischen Verflüssiger wurden in erster Linie für Beton-Anwendungen entwickelt - fanden in der Folge zum Teil auch Anwendung in Mörteln. Die ausgezeichnete verflüssigende Wirkung dieser bekannten Verflüssiger bleibt jedoch nur eine kurze Zeitdauer erhalten, was insbesondere bei maschineller Verarbeitung nachteilig ist, wenn zwischen Herstellung, Transport und Verwendung eine größere Zeit verstreicht. Auch kann mit diesen synthetischen Verflüssigern nicht die honigartige Konsistenz, wie dies die Kasein-Verflüssiger liefern, nachgestellt werden, so dass diese ein völlig anderes Leistungsprofil aufweisen.

Es finden sich einige Vorschläge im Stand der Technik, in welchen versucht wird, diese Technologie zu optimieren: So wird in der JP 08217508 eine Zementmischung offenbart, bestehend aus einem Polyethylenoxid und Protein enthaltendem Verdicker, einem Verflüssiger, einem schnell härtenden Mittel und einem Abbindeverzögerer.

Nach der Lehre der US 5 494 516 wird ein Verfahren beschrieben, worin ein wasserlösliches Polyalkylenoxid, ein β -Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensat und ein Verflüssiger, ausgewählt aus Lignosulfonat, Melaminsulfonatformaldehyd-Kondensat, Carboxylaten und Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, zusammengegeben werden. Das lösliche Polyalkylenoxid kann hierbei durch bis zu 50% Hydroxyalkylcellulose ersetzt werden. Auch können andere Verflüssiger Verwendung finden. Die Anwendung im Zusammenhang mit einem Aufsprühen einer Zement- oder Mörtelzusammensetzung ist sehr speziell.

Die Lehre nach der FR 9 400 170 beschäftigt sich mit einem Kasein-Substitut, zusammengesetzt aus einem Melaminformaldehyd-Kondensatverflüssiger, Cellulose, wie Hydroxyethylcellulose, und/oder einem Heteropolysaccharid, wie Xanthan Gummi.

Nach der Lehre der EP 0 946 617 B1 werden Carboxylgruppen enthaltende Polymerisate mit Polyalkylenoxidether-Seitenketten beschrieben, denen man bei der Polymerisation Phosphor enthaltende Verbindungen zugibt.

Die Offenbarung nach der WO 86/00291 beschreibt eine Zementmischung, umfassend, hydraulisch abbindenden Zement, ein oder mehrere Flokkulierungsmittel, ausgewählt aus Natriumalginat, Celluloseether, Polyacrylaten, Polyacrylamiden, Guar Gummi, Gelatine, Chitosan, Dextrin und Dialdehyd-Stärken, ein oder mehrere wasserreduzierende Mittel, ausgewählt aus sulfoniertem Naphthalin/Formaldehyd-Kondensat, sulfoniertem Melamin/Formaldehyd-Kondensat, Lignosulfonaten, modifizierten Lignosulfonaten, Salzen von Polyhydroxycarbonsäuren, Polyhydroxycarbonsäuren, Glucosacchariden, Copolymeren von linearen oder cyclischen C₄- bis C₆-Olefinen und ungesättigten Ethylendicarbonsäuren, einem Aggregat und Wasser.

Jedoch liefern die Systeme aus dem Stand der Technik keine befriedigenden Ergebnisse. Bei Einsatz der oben beschriebenen, synthetischen Verflüssiger wird das Wasser in der Formulierung, beispielsweise im Mörtel, nicht in geeigneter Weise zurückgehalten, d.h. es geht in zu kurzer Zeit verloren. Dieses Verhalten, d.h. die Wasserretention, stellt ein Maß dar, wie stark Wasser zurückgehalten wird, wobei eine geeignete Wasserbalance vorliegen muss. Die Wasserverluste werden hierbei durch einen saugenden Untergrund oder auch Verdunstung hervorgerufen. Um einer derartigen Masse eine geeignete Wasserretention zu verleihen und eine Entmischung der Formulierung zu verhindern, enthalten diese Massen daher weitere Zusätze, wie entsprechende Verdickungsmittel. Bei Verwendung zu hoher Mengen derartiger Zusätze, wird die Viskosität jedoch zu hoch, und es verringern sich die Fließcharakteristika der Masse auf ein nicht akzeptables Niveau.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein synthetisches Kasein-Ersatzmittel unter Weiterentwicklung des eingangs erläuterten Standes der Technik in Form eines Additivs

bereitzustellen, welches im Vergleich zu kaseinhaltigen Formulierungen vergleichbare oder in Einzelfällen sogar verbesserte Eigenschaften liefert. Zudem sollen diese Additive bei ihren Endanwendungen in hydraulisch abbindenden Systemen zu verbesserten Anwendungsprodukten führen. Insbesondere soll die Wasserretention der hydraulisch abbindenden Systeme verbessert werden.

Erfindungsgemäß wird obige Aufgabe gelöst durch ein Additiv für hydraulisch abbindende Systeme auf der Basis von modifizierten Polycarboxylaten und von wasserlöslichen Ethern hochpolymerer Polysaccharide, gegebenenfalls enthaltend weitere übliche Zusatzstoffe, gekennzeichnet durch einen Gehalt an:

- a) einem wasserlöslichen Ether von Cellulose oder einer Cellulose-ähnlichen Verbindung mit einer Viskosität von mindestens etwa 1.000 mPas, insbesondere mindestens etwa 2.000 mPas, gemessen als 2%ige wässrige Lösung mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 20°C und 20 Upm, und
- b) einem Polycarboxylat, dessen Hauptkette über Ester-, Ether-, Imid- und/oder Amid-Gruppen mit Polyethylenoxid enthaltenden Seitenketten verknüpft ist.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine hydraulisch abbindende Mischung mit einem Gehalt an dem obigen Additiv sowie die Verwendung des Additivs als Bestandteil hydraulisch abbinder Systeme.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass mit der erfindungsgemäßen Lehre ein Additiv zur Verfügung gestellt werden kann, das durch eine sehr spezielle Kombination an modifiziertem Polycarboxylat-Verflüssiger und wasserlöslichem Ether eines hochpolymeren Polysaccharids mit hoher Viskosität zu einer beträchtlichen Verbesserung des rheologischen Profils in hydraulisch abbindenden Systemen führt. Die erzielbaren Eigenschaften können denen kaseinhaltiger Formulierungen gleichgestellt werden und sind diesen sogar zum Teil deutlich überlegen. So werden im Vergleich mit kaseinhaltigen Systemen entsprechender Zusammensetzung wesentlich bessere Wasserretentionen erhalten.

Für das erfindungsgemäß bereitgestellte Additiv sind zwei Komponenten wesentlich, d.h. der wasserlösliche Ether a) und das modifizierte Polycarboxylat b), die nachfolgend im einzelnen beschrieben werden:

Als wasserlösliche Ether a) von Polysacchariden werden nach der Erfindung insbesondere Cellulose oder Cellulose-ähnliche Verbindungen mit einer Viskosität von mindestens etwa 1.000 mPas, insbesondere mindestens etwa 2.000 mPas, gemessen als 2%ige wässrige Lösung mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 20°C und 20 Upm, eingesetzt. Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist der wasserlösliche Ether a) eine Viskosität von mindestens etwa 5.000 mPas, bevorzugt mindestens etwa 10.000, mPas, auf, besonders bevorzugt mehr als etwa 15.000 mPas und liegt ganz besonders bevorzugt über etwa 20.000 mPas, insbesondere über etwa 30.000 mPas.

Im Rahmen der Erfindung sind die Celluloseether, sofern sie die bezeichnete Viskosität aufweisen, nicht besonders beschränkt. In einer beispielhaften Aufzählung seien genannt: Alkylcelluloseether, Hydroxyalkylcelluloseether, Carboxyalkylcelluloseether, Hydroxyalkylpolyoxyalkylcelluloseether und dergleichen sowie Mischether mit mindestens zwei verschiedenen Substituenten aus der Gruppe der Alkyl-, Hydroxyalkyl, Carboxyalkyl- und/oder Hydroxyalkylpolyoxyalkyl- mit jeweils C₁ bis C₁₀-Alkylresten.

Die Cellulose-ähnlichen Verbindungen umfassen in der vorliegenden Erfindung Polysaccharide, die ähnliche Struktur und/oder Eigenschaften wie Cellulose aufweisen, also nicht notwendigerweise eine ähnlichen strukturellen Aufbau wie Cellulose haben, sondern völlig andere Struktur, aber ähnliche Eigenschaften wie Cellulose zeigen, zum Beispiel wie Lösungsverhalten, chemische Reaktivität, Wasserretention, Luftporenstabilisierung und dergleichen.

Beispiele hierfür sind chemisch modifizierte oder unmodifizierte Verbindungen, wie Guar, Dextran, Chitin, Chitosan, Mannane, Galactane, Xylane, Stärke, Xanthan-Gummi, Welan Gummi, Gellan Gummi, Alginate, Arabinoxylan, Glucan, Gelatine, Pektin, Polyacrylate, Polyethylenglykole, Polyurethanverdicker, Schichtsilikate und dergleichen. Derartige Verbindungen sowie deren Chemie sind dem Fachmann bekannt. Hierunter sollen auch die

Verbindungstypen, wie sie in der EP 1 180 535 A1 beschrieben sind, fallen, d.h. Verdickungsmittel auf der Basis von Zusammensetzungen mit Vinylalkohol-Mischpolymerisaten und Celluloseethern, wobei A) ein oder mehrere vollverseifte oder teilverseifte Vinylalkohol-Polymerisate mit einem Hydrolysegrad von 75 bis 100 Mol-% und einem Molekulargewicht $M_w > 100.000$ vorliegen, erhältlich a) durch Verseifung von Vinylacetat-Mischpolymerisaten, welche neben Vinylacetat-Einheiten noch Comonomereinheiten enthalten, welche sich von einem oder mehreren Comonomeren ableiten aus der Gruppe, umfassend 1-Alkylvinylester mit C_1 -bis C_5 -Alkylrest von C_1 - bis C_5 -Carbonsäuren, Allylester, Vinylester von alpha-verzweigten Carbonsäuren mit 5 bis 12 C-Atomen, Acrylsäure- und Methacrylsäureester von C_1 - bis C_{18} -Alkoholen oder erhältlich b) durch Acetalisierung der genannten verseiften Vinylacetat-Mischpolymerisate oder von verseiften Vinylacetat-Homopolymerisaten mit aliphatischen oder aromatischen, gegebenenfalls substituierten, Aldehyden sowie B) ein oder mehreren Celluloseethern.

Es ist nach der erfindungsgemäßen Lehre von Bedeutung, dass die Viskosität des wasserlöslichen Ethers a) mindestens etwa 1.000 mPas beträgt, da sich bei Unterschreiten dieses Werts die rheologischen Eigenschaften stark verschlechtern und insbesondere die Wasserretention auf ein nicht akzeptables Niveau absinkt.

In der vorliegenden Erfindung wird die Viskosität bestimmt nach Brookfield, gemessen in einer 2%igen wässrigen Lösung bei 20°C und 20 Upm. Die Viskositätsbestimmung ist in den Beispielen detailliert erläutert. Es ist hierbei überraschend, dass die im Stand der Technik üblicherweise eingesetzten niedrigviskosen Celluloseether, d.h. mit einer Brookfield-Viskosität weit unter 1.000 mPas, nicht die gewünschten Leistungsprofile liefern. Aufgrund der hohen Viskosität der erfindungsgemäße Ether wäre zu erwarten, dass die Formulierungen zu stark verdicken und die Massen nicht mehr verlaufen. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Erfindungsgemäß bevorzugt liegt der wasserlösliche Ether a) in Form eines Celluloseethers und/oder eines Guarethers vor. Der Celluloseether weist vorteilhafterweise einen Substitutionsgrad (DS) im Bereich von etwa 1,2 bis 2,9, insbesondere etwa 1,6 bis 2,2, auf, kann aber auch bis zu 3 betragen, was eine vollständige Veretherung der Cellulose bedeutet. Es

ist ferner bevorzugt, dass der wasserlösliche Ether a) Veretherungsgruppen in Form von Alkoxygruppen aufweist, insbesondere in Form von Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei Methoxy-, Ethoxy- und/oder Propoxygruppen beispielhaft genannt seien. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Celluloseether sind: Methylcellulosen, Ethylcellulosen, Propylcellulosen, Hydroxymethylcellulosen, Hydroxyethylcellulosen, Hydroxypropylcellulosen Methylhydroxymethylcellulosen, Methylhydroxy-ethylcellulosen, Methylhydroxypropylcellulosen, Ethylhydroxymethylcellulosen, Ethylhydroxy-ethylcellulosen, Ethylhydroxypropylcellulosen, Propylhydroxymethylcellulosen, Propylhydroxyethylcellulosen und Propylhydroxypropylcellulosen.

Die zweite erfindungsgemäß essentielle Komponente ist ein modifiziertes Polycarboxylat b), dessen Hauptkette über Ester-, Ether-, Imid- und/oder Amid-Gruppen mit Polyethylenoxid enthaltenden Seitenketten verknüpft ist. Bei der Hauptkette handelt sich im wesentlichen um ein Polymer mit anionischer Ladung, welches mehrere Carboxylatgruppen aufweist. Diese Hauptkette enthält zahlreiche Ethylenoxidseitenketten, die unterschiedliche Kettenlängen aufweisen können und über eine Ester-, Ether, Imid- oder Amid-Verknüpfung mit der Hauptkette verbunden sind. Zur Veranschaulichung sind in den beige-fügten Figuren 1 bis 4 die einzelnen Verknüpfungen zwischen Haupt- und Seitenketten in allgemeinen Strukturformeln dargestellt. So zeigt Figur 1 eine Ester-Verknüpfung eines Polycarboxylat-Grundgerüsts mit einer Ethylenoxidseitenkette. Ferner sind in den Figuren 2, 3 und 4 jeweils die Verknüpfungen über einer Ether-, Imid- und Amidgruppe dargestellt.

Der Aufbau der Seitenketten unterliegt im Rahmen der Erfindung keiner besonderen Beschränkung, sofern Polyethylenoxid enthalten ist. Von wesentlicher Bedeutung ist jedoch die Verknüpfung der Seiten- mit der Hauptkette über eine Ester-, Ether-, Imid- oder Amid-Gruppierung. Hierdurch werden Hochleistungsverflüssiger in Form modifizierter Polycarboxylate zur Verfügung gestellt, die sich als sehr effizient erwiesen haben. Beispielsweise kann durch eine hohe Seitenkettendichte gezielt eine Verlängerung der Fließwirkung eingestellt werden.

Der Gesamtbedarf an Wasser kann durch Verwendung dieser Verflüssiger drastisch reduziert werden. Ferner zeigen die erfindungsgemäßen Hochleistungsverflüssiger im Gegen-

satz zu den Melaminformaldehyd-Verflüssigern keine Abspaltung von Formaldehyd. Erfindungsgemäß werden daher vorzugsweise keine Melamin-Formaldehyd-Kondensate und/oder Naphthalin-Formaldehyd-Kondensate eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Polycarboxylate können beispielsweise Umsetzungsprodukte auf Basis von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder deren Derivaten, wie Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid und Oxyalkylenglykolalkenylethern sein, wobei etwa 1 bis 99 Gew.-% der Carbonsäure bzw. des Derivats und etwa 99 bis 1 Gew.-% Oxyalkylenglykolalkenylether mit Hilfe eines radikalischen Starters polymerisiert werden. Ein mögliches Grundgerüst für einen Oxyalkylenglykol-Alkenylether ist in der Figur 5 dargestellt, wobei R_1 H oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen darstellt, der linear, verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein kann; R_2 H, einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Rest mit 5 bis 8 C-Atomen, einen, gegebenenfalls substituierten, Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, wobei $x = 0$ bis 3, $y = 2$ bis 4 und $z = 0$ bis 100 sein können. Beispiele hierfür sind Methylpolyethylenglykol-Monoallylether oder Methylpolyethylenglykol-Monovinylether.

Eine andere besonders bevorzugte Variante der Erfindung besteht in der Umsetzung 1 bis 99 Gew.-% eines (Alkoxy)-Polyalkylenglykolmono(meth)acrylsäureesters, (Alkoxy)-Polyalkylenglykolmono(meth)allylethers oder (Alkoxy)-Polyalkylenglykolmono(meth)vinylethers mit 99 bis 1 Gew.-% einer ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder deren Derivat, wie (Meth)acrylsäure. Ein Beispiel für ein Grundgerüst eines (Alkoxy)-Polyalkylenglykolmono(meth)acrylsäureesters ist in Figur 6 dargestellt, wobei R_1 H oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen darstellen kann, der linear, verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein kann; R_2 O eine Oxyalkylengruppe mit 2 bis 4 C-Atomen, R_3 Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 C-Atomen und $z = 0$ bis 100 darstellen.

Auch können die erfindungsgemäßen Polycarboxylate zurückgehen auf wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Polymerisate, die Carboxylgruppen enthalten und Polyalkylenoxidether-Seitenketten aufweisen, beispielsweise erhältlich durch radikalische Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomeren, die Carboxylgruppen enthalten, und ethyle-

nisch ungesättigter Monomeren, die die Seitenketten aufweisen, in Gegenwart von Phosphor enthaltenden Verbindungen.

Erfindungsgemäß kann das Polycarboxylat auch weitere funktionelle Gruppen, wie beispielsweise Hydroxyl-, Ester-, Ether-, Amid- oder Aldehydgruppen aufweisen, und zwar in dem Maße, dass die erfindungsgemäß angestrebten Effekte nicht beeinträchtigt werden.

Besonders bevorzugt weist das erfindungsgemäße Polyethylenseitenketten enthaltende Polycarboxylat Einheiten auf, die beispielsweise auf folgende Monomeren zurückgehen: (Meth)acrylsäuren, deren ein und zweiwertige Metallsalze, Ammoniumsalze und organische Aminosalze, Ester aliphatischer Alkohole mit 1 bis 20 C-Atomen mit (Meth)acrylsäure, ungesättigte Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, deren Anhydride, Mono- oder Diester dieser Säuren mit einem aliphatischen Alkohol mit 1 bis 20 C-Atomen oder einem Glykol mit 2 bis 4 C-Atomen oder einem Polyalkylen-Glykol, enthaltend 2 bis 100 dieser Glykole, gesättigte oder ungesättigte Amide, wie (Meth)acrylamid und (Meth)acrylalkylamid, Vinyl- oder Allylether, Vinylester, wie Vinylacetat und Vinylpropionat, aromatische Vinyle, wie Styrol, ungesättigte Sulfonsäuren, wie Vinylsulfonsäure, (Meth)allylsulfonsäure, Sulfoethyl(meth)acrylat, 2-(Meth)acrylamid-2-methylpropansulfonsäure und Styrolsulfonsäure und deren Salze.

Selbstverständlich sind dem Fachmann im Rahmen der Erfindung eine große Reihe an weiteren Ausführungsformen offensichtlich, wobei die obigen Varianten als Orientierung dienen können.

Nach der erfindungsgemäßen Lehre ist es zweckmäßig, wenn auf etwa 1 Gew.-Teil modifiziertes Polycarboxylat b) etwa 0,01 bis 2 Gew.-Teil, bevorzugt etwa 0,05 bis 1,5 Gew.-Teile, besonders bevorzugt etwa 0,08 bis 1,2 Gew.-Teile, insbesondere bevorzugt etwa 0,1 bis 1,0 Gew.-Teile, wasserlöslicher Ether a) entfallen.

Vorzugsweise können in das erfindungsgemäße Additiv auch weitere übliche Zusatzstoffe einbezogen werden, wie beispielsweise Mittel zur Steuerung der Abbindegeschwindigkeit, d.h. Verzögerer, wie Fruchtsäuren, oder Beschleuniger, wie Lithiumcarbonat, Calciumflu-

orid oder Calciumformiat, Mittel zur Steuerung des Festigkeitsaufbaus, Entschäumer, organische oder anorganische Bindemittel, wie Co- oder Terpolymere in Form von Dispersionspulvern, Flugasche, Kaolin, Hydrophobierungsmittel, wie Stearate oder Oleate, Mittel zur Steuerung der Endfestigkeit, wie Cellulosefasern, oberflächenaktive Mittel, Pigmente, wie Eisen- oder Chromoxide, Füllstoffe, wie Sand, Kalkstein, Quarzmehl und/oder Calciumcarbonat. Diese Aufzählung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, vielmehr sind dem Fachmann weitere Zusatzstoffe geläufig. Es ist bevorzugt, dass auf etwa 1 Gew.-Teil einer Mischung aus den Bestandteilen a) und b) mindestens etwa 0,005 Gew.-Teile, insbesondere etwa 0,05 Gew.-Teile, Zusatzstoffe, ausgenommen Bindemittel, entfallen.

In der vorliegenden Erfindung kommen als besonders bevorzugte Zusatzstoffe Dispersionspulver zum Einsatz, welche in den erfindungsgemäß eingesetzten hydraulisch abbindenden Systemen zu einer Verbesserung bestimmter Eigenschaften einbezogen werden. Insbesondere kann durch die Verwendung von Dispersionspulvern die Haftzugfestigkeit am Untergrund und die Biegezugfestigkeit erhöht, die Verformbarkeit und die Abriebsbeständigkeit verbessert und die Rißbildungstendenz drastisch gesenkt werden. Es ist mit einem derartigen Zusatz möglich, auch auf Unterlagen, wie Metall oder Holz, eine ausreichende Haftung zu vermitteln. Die Verwendung von Dispersionspulvern erlaubt daher eine zuverlässige Qualität der Eigenschaftsprofile in den jeweiligen Anwendungsprodukten.

Zweckmäßigerweise entfallen auf etwa 1 Gew.-Teil der Mischung des Bestandteils a) und b), mindestens etwa 1 Gew.-Teil organisches Bindemittel, wie Dispersionspulver, insbesondere eine Menge von etwa 2 bis 50 Gew.-Teile.

In den hydraulisch abbindenden Mischungen, in denen das erfindungsgemäße Additiv zum Einsatz kommt, kann der hydraulisch abbindende Bestandteil auf Basis von Zement, gegebenenfalls unter Einbeziehung von Kalkhydrat und/oder Gips, beruhen. Vorzugsweise liegt der Zement in Form von Portland-Zement und/oder Tonerde-Schmelzzement vor. Es hat sich erfindungsgemäß als besonders zweckmäßig herausgestellt, dass auf etwa 1 Gew.-Teil Additiv, bezogen auf die Summe der Bestandteile a) und b), etwa 80 bis 1.500 Gew.-Teile, insbesondere etwa 100 bis 500 Gew.-Teile, hydraulisch abbindende Bestandteile entfallen.

Das erfindungsgemäße Additiv als Bestandteil hydraulisch abbindender Systeme findet insbesondere in Trocken-, Verguß-, Injektions- und Reparaturmörteln, Verlauffmassen, Putzen, Dichtungsschlämmen, Spachtelmassen, Fugenmassen, Gipsfertigteilen, Betonen, wie Estrich, Faserbeton, gefügedichter Leichtbeton, hochfester Beton, Normalbeton, Ort-beton, Sichtbeton, Spannbeton, Spritzbeton, Stahlbeton, selbstverdichtender Beton (SCC), Transportbeton, bevorzugt in selbst-nivellierenden Spachtel- und Ausgleichsmassen, insbesondere selbst-nivellierenden Fußbodenausgleichsmassen, Verwendung.

Es hat sich gezeigt, dass durch die erfindungsgemäße Kombination der beiden Komponenten a) und b) synergistische Wirkungen in den eingesetzten hydraulisch abbinden Systemen bzw. Mischungen auftreten:

So wird der wasserlösliche Ether a) in etwa vergleichbaren Mengen wie im Stand der Technik eingesetzt. Jedoch kann der Gehalt an erfindungsgemäßigem Hochleistungsverflüssiger deutlich abgesenkt werden. Beispielsweise wird im Vergleich zur üblicherweise eingesetzten Menge eines Kasein-Verflüssigers vorzugsweise nur etwa 1/4 bis 1/5 dieser Menge an erfindungsgemäßigem Verflüssiger eingesetzt. Auch gegenüber bekannten anderen Hochleistungsverflüssigern aus dem Stand der Technik sind sehr viel geringere Gehalte erforderlich, um die gewünschten Eigenschaftsprofile bereitzustellen, woraus eine deutliche Reduktion der Kosten resultiert.

Der erfindungsgemäße Verflüssiger weist daher in sehr geringen Einsatzmengen eine hohe verflüssigende Wirkung auf. Der Vorteil einer guten Verflüssigung liegt insbesondere darin, dass weniger Wasser notwendig ist und ein besseres Ineinanderfließen der Formulierungen erreicht wird.

Obwohl eine deutlich verringerte Menge an Verflüssiger in dem erfindungsgemäßen Additiv eingesetzt wird, zeigen die das Additiv enthaltenden hydraulisch abbindenden Mischungen der Erfindung gegenüber kaseinhaltigen Formulierungen in überraschender Weise vergleichbare und zum Teil deutlich bessere Eigenschaften. So wird ein mit Kasein-Formulierungen vergleichbares rheologisches Fließverhalten erzielt.

Üblicherweise werden im Stand der Technik für hydraulisch abbindende Formulierungen, wie insbesondere Nivelliermassen für Fußböden, nur niedrigviskose Celluloseether eingesetzt, d.h. mit einer Brookfield-Viskosität weit unter 1.000 mPas. Es ist daher völlig überraschend, dass hochviskose Celluloseether, wie sie erfindungsgemäß eingesetzt werden, für derartige Anwendungen überhaupt geeignet sind. Aufgrund der hohen Viskosität wäre zu erwarten, dass eine zu starke Verdickung der Formulierung eingestellt wird, welche den Verlauf der Massen stark beeinträchtigen würde. Jedoch wird dies mit der erfindungsgemäßen Kombination aus Verdicker und Verflüssiger nicht beobachtet, sondern im Gegenteil eine hervorragende Fließcharakteristik. Somit weisen die hydraulisch abbindenden Mischungen der Erfindung ein honigartiges Fließverhalten aus, wie es insbesondere nur kaseinhaltige Massen zeigen, was aber nicht mit den bekannten synthetischen Verflüssigern erreicht werden kann.

Ferner können mit den erfindungsgemäßen Mischungen deutlich höhere Wasserretentionswerte erreicht werden. Die Wasserretention wird über den wasserlöslichen Ether a) gesteuert. Eine Steigerung der Menge des Ethers bewirkt, wie bereits erläutert, eine starke Verdickung der Masse, woraus eine schlechtere Fließfähigkeit resultiert. Es ist daher gänzlich unerwartet, dass trotz der Verwendung gleicher Mengen an wasserlöslichem Ether a) wie im Stand der Technik und deutlich geringerer Menge an Verflüssiger b) aufgrund eines Zusammenwirkens beider Komponenten eine unerwartete Steigerung der Wasserretention erhalten wird.

In den erfindungsgemäß bereitgestellten hydraulisch abbindenden Mischungen, welche das Additiv der Erfindung enthalten, werden Wasserretentionswerte erreicht, die den Wasserretentionswert einer Kasein-Verflüssiger enthaltenden hydraulisch abbindenden Mischung gleicher Zusammensetzung um mehr als etwa 20%, bevorzugt mehr als etwa 50%, insbesondere mehr als etwa 80%, ganz besonders bevorzugt mehr als etwa 100%, übersteigen. Eine Kasein-Verflüssiger enthaltende hydraulisch abbindende Mischung gleicher Zusammensetzung bedeutet in diesem Zusammenhang, dass sämtliche Bestandteile identisch sind und in gleicher Menge vorliegen, bis auf den Kasein-Verflüssiger, der in einer derartigen Menge zugegeben wird, dass eine vergleichbare Konsistenz entsteht.

Darüber hinaus wird durch die Erfindung eine Reihe an weiteren Vorteilen erreicht: Der erfindungsgemäße Hochleistungsverflüssiger führt zu einer hohen Wassereinsparung. Es ist in der Regel wesentlich mehr Wasser zum Anmachen der Formulierung notwendig als für den nachfolgenden Aushärtungsprozess. Das überschüssige, verdunstende Wasser führt zur Ausbildung von Hohlräumen in der gehärteten Masse und damit zu beträchtlich verschlechterter mechanischer Festigkeit und Beständigkeit. Demgegenüber kann der erfindungsgemäße Hochleistungsverflüssiger den überschüssigen Wasseranteil bei vorgegebener Verarbeitungskonsistenz deutlich reduzieren. Die besonders gute Verarbeitbarkeit der erfindungsgemäßen Massen zeigt sich beispielsweise in guten Fließeigenschaften, d.h. einem besseren Verlaufen und Ineinanderfließen, ohne Sediment-Bildung.

Die Pumpfähigkeit und Stabilität der hydraulisch abbindenden Systeme wird bereits durch geringe Mengen an wasserlöslichem Ether a) verbessert, so dass der wasserlösliche Ether a) den Systemen neben einer guten Verdickungswirkung auch eine verbesserte Verarbeitbarkeit verleiht. Er verhindert ein Ausbluten, verhindert ein Sedimentieren und trägt zu einer Homogenität in den hydraulisch abbindenden Systemen bei.

Die erfindungsgemäßen Mischungen genügen in ihren Verwendungen höchsten Anforderungen an die Verarbeitbarkeit und liefern die gewünschte Festigkeit und Dauerhaftigkeit, hohe Früh- und Endfestigkeiten, verbesserte Dichtigkeit, reduzierte Entmischung und Ausbluten. Die Mischungen härten schnell aus. Die minimale Schwindneigung ohne Rißbildung, wie sie erfindungsgemäß vorliegt, ist von großer Bedeutung, insbesondere für Bodenmassen, die in relativ dünnen Schichten aufgetragen werden. Ferner ist es möglich durch Zusätze in Form von Dispersionspulvern Eigenschaften, wie die Haftzugfestigkeit, Kratz- und Abriebsfestigkeit und Biegezugfestigkeit zu steigern. Die Massen weisen zudem einen sogenannten Selbstheilungseffekt auf, d.h. zwei getrennt aufgetragene Schichten ergeben eine einheitliche Oberfläche. Die Oberfläche der Endprodukte zeigt die erwünscht hohe Qualität.

Die Verträglichkeit beider Komponenten in allen Zementen ist vorhanden. Jedoch ergeben sich im Einzelfall Vorteile bei Verwendung spezieller Verbindungen, wodurch, gegebenenfalls unter Einbeziehung von Zusatzstoffen, die gewünschten Eigenschaften gezielt

eingestellt werden können. Man erhält nach der Erfindung somit ein ausbalanciertes System, wobei die Flexibilität durch die Zugabe von Additiven erreicht wird.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen, welche die erfindungsgemäße Lehre nicht beschränken sollen, im einzelnen beschrieben. Dem Fachmann sind im Rahmen der Offenbarung der vorliegenden Erfindung weitere Ausführungsbeispiele offensichtlich.

Beispiele

In den Beispielen werden folgende Verbindungen verwendet:

Culminal®MHEC

25000PFF*):

unmodifizierte**) Methylhydroxyethylcellulose mit einer Viskosität von 25.000 mPas, bestimmt als 2%ige wässrige Lösung mit Brookfield RV bei 20°C und 20 Upm;

Culminal®C4045*):

modifizierte***) Methylcellulose einer Viskosität von 38.000 bis 51.000 mPas bestimmt als 2%ige wässrige Lösung mit Brookfield RV bei 20°C und 20 Upm;

Tylose®H4000P*):

unmodifizierte**) Methylhydroxyethylcellulose mit einer Viskosität von 3.800 bis 5.300 mPas, bestimmt als 1,9%ige (Trockensubstanz) wässrige Lösung mit Brookfield RV bei 20°C und 20 Upm;

Tylose®MH60001P4*):

modifizierte***) Methylhydroxyethylcellulose mit einer Viskosität von 27.000 bis 34.000 mPas bestimmt als 1,9%ige (Trockensubstanz) wässrige Lösung mit Brookfield RV bei 20°C und 20 Upm;

Natrosol 250GXR:

niedrig-viskose Hydroxyethylcellulose mit einer Viskosität von 250 bis 450 mPas, bestimmt nach Brookfield LVF bei 25°C in 2%iger Lösung;

Melment®F10:

Melaminformaldehyd-Verflüssiger;

Melflux®1641F:

erfindungsgemäßer Polyethercarboxylat-Verflüssiger;

Elotex Flow 8200:	erfindungsgemäßer Polyethercarboxylat-Verflüssiger
Trinatriumcitrat:	Verzögerer;
Weinsäure:	Verzögerer;
Quarzsand:	Füllstoff;
Omyacarb 10BG:	Füllstoff;
Quarzmehl K4:	Füllstoff;
Agitan P800:	Entschäumer;
Lithiumcarbonat:	Additiv, das die Festigkeit erhöht und
Elotex FL2211:	Dispersionspulver (organisches Bindemittel auf Basis eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymers).

- *) erfindungsgemäße Celluloseether,
- **) unmodifiziert: ohne Zusatzstoffe,
- ***) modifiziert: mit Zusatzstoffen vermischt.

Die Eigenschaften der Zusammensetzungen wurden anhand der nachfolgend beschriebenen Prüfmethoden bestimmt:

a) Bestimmung des Ausbreitmaßes einer Nivelliermasse

Es werden 100 g Trockenmörtel mit Wasser angerührt. Auf eine horizontale Glasplatte wird ein Metallring (Durchmesser 53 mm) gelegt, in welchen der Mörtel nach einer Reifezeit von 3 Minuten geleert wird. 1 Minute nach Abheben des Ringes wird der Durchmesser der verflossenen Mörtelmasse gemessen.

b) Bestimmung der Kratzhärte

Wenn der Mörtel einen Tag alt ist, wird mit einem spitzen Gegenstand gekratzt, und die Oberflächenhärte beurteilt.

c) Bestimmung der Wasserretention

Der angerührte Mörtel wird in einer bestimmten Schichtdicke auf eine stark saugende Fliese geleert. Es wird die Zeit gemessen, bis der wässrige Glanz auf der Oberfläche verschwunden ist.

d) Bestimmung der Viskosität

Es werden in einem 200ml Becher 30 g heisses Wasser (ca. 80-90°C) vorgelegt und mit einem Propellerrührer gerührt. Langsam werden 2,0 g Celluloseether hinzugegeben. Anschliessend wird noch etwas weiter gerührt, bis sich der Celluloseether gelöst hat. Dann werden 70 g kaltes Wasser (ca. 5-10°C) unter Rühren langsam zugegeben. Anschliessend wird noch etwas weiter gerührt, die Lösung auf 20 resp. 25°C abgekühlt, so dass die Brookfield Viskosität bei 20 Upm gemessen werden kann. Während des ganzen Rührvorgangs wird darauf geachtet, dass keine Luft eingerührt wird.

Es wurden die aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlichen Formulierungen hergestellt und getestet:



Formulierung	Vgl.-bsp. 1	Vgl.-bsp. 2	Vgl.-bsp. 3	Vgl.-bsp. 4	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
Zement CEM I 52,5	26,00	26,00	26,00	26,00	26,00	26,00	26,00	26,00	26,00
Tonerdeschmelzzement	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Kalkhydrat	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Hartformgips Nr. 1	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Quarzsand 0,1-0,3 mm	38,90	39,25	43,44	43,85	39,00	39,00	43,84	43,64	43,85
Omyacarb 10BG	5,00	5,00	10,00	10,00	5,00	5,00	10,00	10,00	10,00
Quarzmehl K4	9,80	9,80			9,80	9,80			
Kasein 110 mesh	0,40								
Elotex Flow 8200		0,10			0,15	0,15	0,10		0,15
Trinatriumcitrat	0,25								
Weinsäure		0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Agitan P800	0,10	0,05	0,05		0,05	0,05	0,05	0,05	
Agitan P843				0,05					0,05
Elotex FL2211	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Natrosol 250GXR	0,05	0,05							
Culminal®MHEC 25000PFF					0,05				
Culminal®C4045						0,05			
Tylose®H4000P			0,06				0,06	0,06	
Tylose®MH60001P4				0,05					0,05
Lithiumcarbonat			0,20				0,20	0,20	
Melment®F10			0,50						
Natrium-Ligninsulfonat				0,70					
Melflux®1641F								0,30	
Wasserbedarf	22%	22%	23%	21%	22%	22%	22%	22%	21%
Ausbreitmaß der Zusammensetzung, Ø mm nach 2 min	179	183	165	135	171	175	172	177	171
Wasserretention auf einer Keramik- kachel, Zeit	4'	2' 45"	3'	3' 10"	6' 30"	6'	5'	5'	6' 45"
Kratzhärte nach 1 Tag 23°C/50% RH, Bewertung	i.O.	i.O.	i.O. aber viele Risse	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.

i.O. in Ordnung

Vergleichsbeispiel 1 zeigt eine bekannte kaseinhaltige Formulierung mit den üblichen Eigenschaften.

Vergleichsbeispiel 2 enthält einen synthetischen Carboxylat-Verflüssiger und einen Celluloseether mit einem Standard-Viskositätsprofil, das typischerweise in selbst-nivellierenden Fußbodenausgleichsmassen eingesetzt wird. Die Ergebnisse zeigen einen vergleichbaren Fluß (Ausbreitmaß), aber eine deutlich niedrigere Wasserretention, verglichen mit dem Celluloseether, was im Ergebnis nicht akzeptabel ist. Dieses Vergleichsbeispiel zeigt, dass die Massen ausschimmen, d.h. zu dünnflüssig sind. Die Wasserretention ist deutlich niedriger als im Kasein-Vergleichsprodukt, so dass diese Zusammensetzungen völlig unzureichende Eigenschaften liefern.

In Vergleichsbeispiel 3 wird Melment®F10 eingesetzt, ein Standard-Melaminformaldehyd-Kondensat-Verflüssiger, zusammen mit einem Celluloseether einer Viskosität im erfindungsgemäßen Bereich. Aufgrund der niedrigen Effizienz von Melment®F10 muss eine 5-fach höhere Menge eingesetzt werden als mit einem erfindungsgemäßen Carboxylat-Verflüssiger. Trotzdem ist das Ausbreitmaß niedrig und die Wasserretention völlig unzureichend. Zudem zeigt die Masse beim Aushärten zahlreiche Risse. In Vergleichsbeispiel 3 wird daher ein Melaminformaldehyd-Verflüssiger mit einem höher viskosen Celluloseether eingesetzt. Dies entspricht in etwa der Lehre der FR 2 714 912. Diese Zusammensetzung verfließt sehr schlecht und hat zudem ein relativ kleines Ausbreitmaß und ist daher ebenfalls völlig unzureichend in ihrem Eigenschaftsprofil.

Ähnlich zeigt Vergleichsbeispiel 4 eine hinsichtlich der Eigenschaften völlig unzureichende Formulierung, in der Natrium-Ligninsulfonat als Verflüssiger und Tylose® MH60001P4 als Verflüssiger eingesetzt werden. Dies entspricht in etwa der Lehre nach der EP 0 188 471 B1. Wie aus dem Vergleichsbeispiel ersichtlich, ist das Ausbreitmaß sehr schlecht und die Wasserretention mit 3' 10" völlig unzureichend.

Demgegenüber werden in den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 5 mit 0,1% oder 0,15% erfindungsgemäßem Verflüssiger dieselben mit Kasein vergleichbaren Parameter erzielt: Das Ausbreitmaß ist etwas geringer, aber immer noch gut. Die Wasserretention ist deutlich verbessert, mit 5 bzw. 6 Minuten gegenüber 4 Minuten bei Kasein. Ähnliche Ergebnisse werden mit einem weiteren Handelsprodukt (Melflux®1641F von SKW, Polycarboxylat-Verflüssiger) erhalten, wobei jedoch höhere Gehalte notwendig sind.

In den vorliegenden erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 5 wurden die besten Ergebnisse mit 0,15% erfindungsgemäßem Verflüssiger und 0,05% Celluloseether einer Viskosität von 25.000 mPas (Beispiel 1), 4.000 mPas (Beispiel 2) und 27.000 bis 34.000 mPas (Beispiel 5) erzielt, wobei eine überragende Wasserretention von 6,5, 6 bzw. 6,75 Minuten erhalten wurde.

* * *

Elotex AG
Pat 1320/15-02

12.06.02
Dr.H-3/mr (gm)

PATENTANSPRÜCHE

1. Additiv für hydraulisch abbindende Systeme auf der Basis von modifizierten Polycarboxylaten und von wasserlöslichen Ethern hochpolymerer Polysaccharide, gegebenenfalls enthaltend weitere übliche Zusatzstoffe, gekennzeichnet durch einen Gehalt an:
 - a) einem wasserlöslichen Ether von Cellulose oder einer Cellulose-ähnlichen Verbindung mit einer Viskosität von mindestens etwa 1000 mPas, insbesondere mindestens etwa 2.000 mPas, gemessen als 2%ige wässrige Lösung mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 20°C und 20 Upm, und
 - b) einem Polycarboxylat, dessen Hauptkette über Ester-, Ether-, Imid- und/oder Amid-Gruppen mit Polyethylenoxid enthaltenden Seitenketten verknüpft ist.
2. Additiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass auf etwa 1 Gew.-Teil modifiziertes Polycarboxylat etwa 0,01 bis 2 Gew.-Teil wasserlöslicher Ether a) entfallen.
3. Additiv nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass auf etwa 1 Gew.-Teil modifiziertes Polycarboxylat etwa 0,05 bis 1,5 Gew.-Teile, insbesondere etwa 0,1 bis 1,0 Gew.-Teile, wasserlöslicher Ether a) entfallen.
4. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der wasserlösliche Ether a) in Form eines Celluloseethers und/oder eines Guarethers vorliegt.
5. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der wasserlösliche Ether a) als Celluloseether eines Substitutionsgrades von etwa 1,2 bis 2,9, insbesondere etwa 1,6 bis 2,2, vorliegt.

6. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der wasserlösliche Ether a) Veretherungsgruppen in Form von Alkoxygruppen aufweist, insbesondere in Form von Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.
7. Additiv nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkoxygruppen in Form von Methoxy-, Ethoxy- und/oder Propoxygruppen vorliegen.
8. Additiv nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der wasserlösliche Ether a) eine Viskosität von mindestens etwa 5.000 mPas, bevorzugt mindestens etwa 10.000 mPas, insbesondere mindestens etwa 20.000 mPas, aufweist.
9. Additiv nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es weitere übliche Zusatzstoffe in Form von Mitteln zur Steuerung der Abbindegeschwindigkeit und des Festigkeitsaufbaus, Entschäumen, organischen oder anorganischen Bindemitteln, Hydrophobierungsmitteln, oberflächenaktiven Mitteln, Pigmenten, Füllstoffen, Quarzmehl und/oder Calciumcarbonat enthält.
10. Additiv nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es ein organisches Bindemittel in Form eines Dispersionspulvers enthält.
11. Additiv nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es, bezogen auf etwa 1 Gew.-Teil einer Mischung aus den Bestandteilen a) und b) mindestens etwa 0,05 Gew.-Teile Zusatzstoffe, ausgenommen Bindemittel, enthält.
12. Additiv nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass auf 1 Gew.-Teil der Mischung des Bestandteils a) und b), mindestens etwa 1 Gew.-Teil organisches Bindemittel, insbesondere etwa 2 bis 50 Gew.-Teile entfallen.



13. Hydraulisch abbindende Mischung mit einem Gehalt an Additiv gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 12.
14. Hydraulisch abbindende Mischung mit einem Gehalt an Additiv gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 12 sowie einem Gehalt an organischem Bindemittel in Form eines Dispersionspulvers.
15. Hydraulisch abbindende Mischung nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass der hydraulisch abbindende Bestandteil auf Zement, gegebenenfalls unter Einbeziehung von Kalkhydrat und/oder Gips, beruht.
16. Hydraulisch abbindende Mischung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Zement in Form von Portland-Zement und/oder Tonerde-Schmelzzement vorliegt.
17. Hydraulisch abbindende Mischung nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass auf etwa 1 Gew.-Teil Additiv, bezogen auf die Summe der Bestandteile a) und b), etwa 80 bis 1.500 Gew.-Teile, insbesondere etwa 100 bis 500 Gew.-Teile, hydraulisch abbindende Bestandteile entfallen.
18. Hydraulisch abbindende Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Wasserretentionswert aufweist, der den Wasserretentionswert einer Kasein-Verflüssiger enthaltenden hydraulisch abbindenden Mischung gleicher Zusammensetzung um mehr als etwa 20%, insbesondere mehr als etwa 50%, übersteigt.
19. Verwendung des Additivs nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 12 als Bestandteil hydraulisch abbindender Systeme, insbesondere auf der Basis von Zement und/oder Tonerde-Schmelzzement.
20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das hydraulisch abbindende System zusätzlich Kalkhydrat und/oder Gips enthält.

21. Verwendung nach Anspruch 19 oder 20 in Trocken- Verguß-, Injektions- und Reparaturmörtel, Verlauffmassen, Putzen, Dichtungsschlämmen, Spachtelmassen, Fugmassen, Gipsfertigteilen, Betonen, wie Estrich, Faserbeton, gefügedichter Leichtbeton, hochfester Beton, Normalbeton, Ortbeton, Sichtbeton, Spannbeton, Spritzbeton, Stahlbeton, selbstverdichtender Beton (SCC), Transportbeton, bevorzugt in selbstnivellierenden Spachtel- und Ausgleichsmassen, insbesondere selbst-nivellierenden Fußbodenausgleichsmassen.

* * *



Elotex AG
Pat 1320/15-02

12.06.02
Dr.H-3/mr (gm)

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung bezieht sich auf ein Additiv für hydraulisch abbindende Systeme auf der Basis von modifizierten Polycarboxylaten und von wasserlöslichen Ethern hochpolymerer Polysaccharide, gegebenenfalls enthaltend weitere übliche Zusatzstoffe, gekennzeichnet durch einen Gehalt an: a) einem wasserlöslichen Ether von Cellulose oder einer Cellulose-ähnlichen Verbindung mit einer Viskosität von mindestens etwa 1.000 mPas, insbesondere mindestens etwa 2.000 mPas, gemessen als 2%ige wässrige Lösung mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 20°C und 20 Upm, und b) einem Polycarboxylat, dessen Hauptkette über Ester-, Ether-, Imid- und/oder Amid-Gruppen mit Polyethylenoxid enthaltenden Seitenketten verknüpft ist. Gegenstand der Erfindung sind auch die hydraulischen Mischungen mit einem Gehalt an obigem Additiv sowie deren Verwendung. Mit dem erfindungsgemäßen Additiv werden in hydraulisch abbindenden Systemen gegenüber kaseinhaltigen Formulierungen vergleichbare und zum Teil deutlich bessere Eigenschaften zur Verfügung gestellt, wie ein entsprechendes, dem Kasein vergleichbares rheologisches Fließverhalten, aber mit verbesserter Wasserretention.

* * *

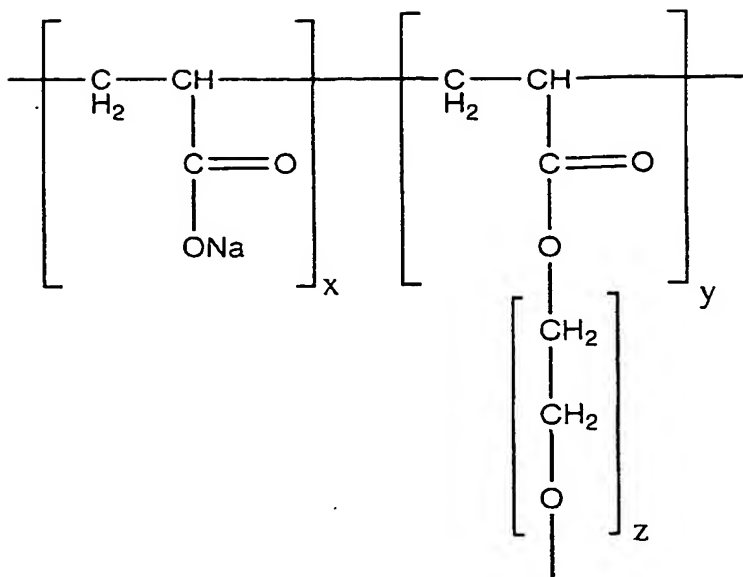


Figure 1

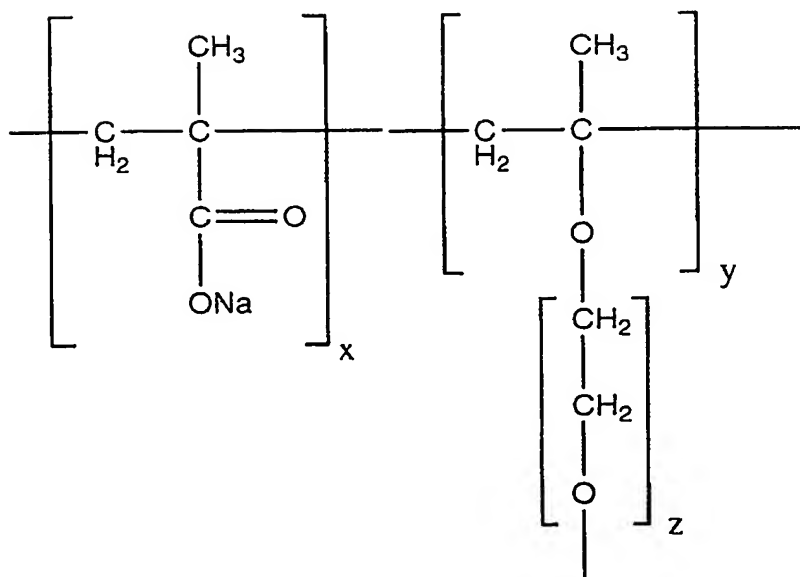
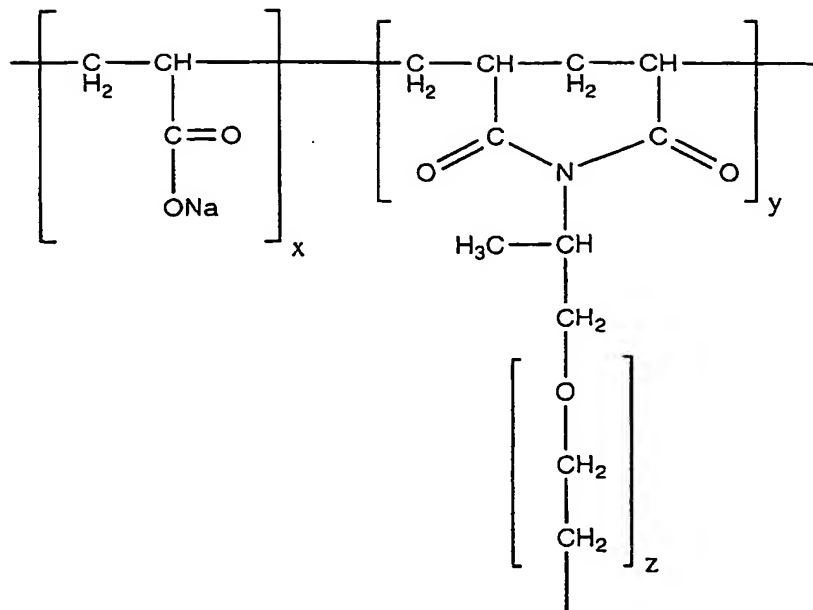
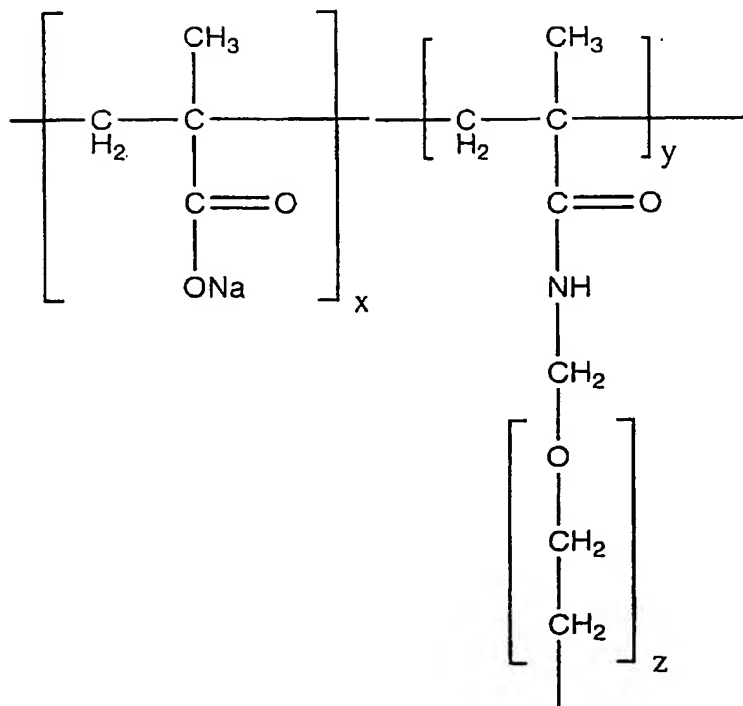


Figure 2



Figur 3



Figur 4

$$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{R}_1$$

$$\quad \quad \quad |$$

$$\quad \quad \quad \text{COO}(\text{R}_2\text{O})_z-\text{R}_3$$
Figur 6